



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10064839 A**(43) Date of publication of application: **06 . 03 . 98**

(51) Int. Cl. **H01L 21/265**
H01L 21/26
H01L 21/316
H01L 27/04
H01L 21/822

(21) Application number: **08241170**(71) Applicant: **SONY CORP**(22) Date of filing: **23 . 08 . 96**

(72) Inventor: **HARA MASATERU**
SUZUKI TOSHIHARU

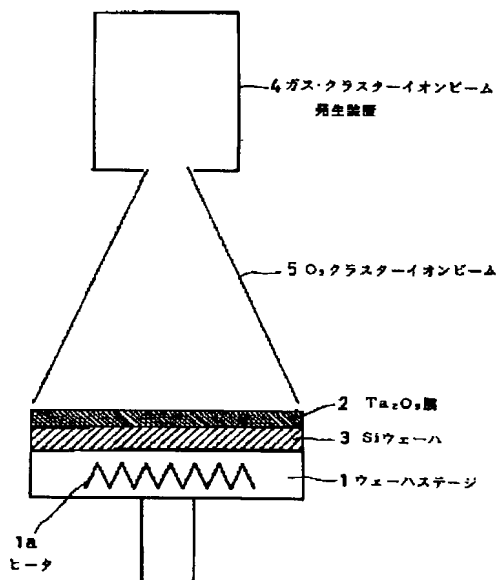
(54) **METHOD FOR TREATING OXIDE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for treating an oxide wherein oxide quantity is improved at low temperature and in short time.

SOLUTION: An O_2 cluster ion beam 5 obtained with a gas, for example a gas wherein oxygen is a constitution atom, is projected onto a Ta_2O_5 film 2 at, for example, $400^\circ C$, then it is heat-treated in an O_2 gas atmosphere at, for example, $400^\circ C$. Or, the O_2 cluster ion beam 5 is projected onto the Ta_2O_5 film 2 at, for example, $400^\circ C$, and at the same time, an ultraviolet ray is projected on the Ta_2O_5 film 2. An O^+ ion beam generated at an ion implantation device may be used instead of the O_2 cluster ion beam 5.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-64839

(43)公開日 平成10年(1998) 3月6日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------------|--------|--------|----------------|--------|
| H 0 1 L | 21/265 | | H 0 1 L 21/265 | Y |
| | 21/26 | | 21/316 | P |
| | 21/316 | | 21/26 | L |
| | 27/04 | | 21/265 | Q |
| | 21/822 | | 27/04 | C |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁) | | | | |

(21)出願番号 特願平8-241170

(22)出願日 平成8年(1996) 8月23日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 原 昌輝

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 鈴木 俊治

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

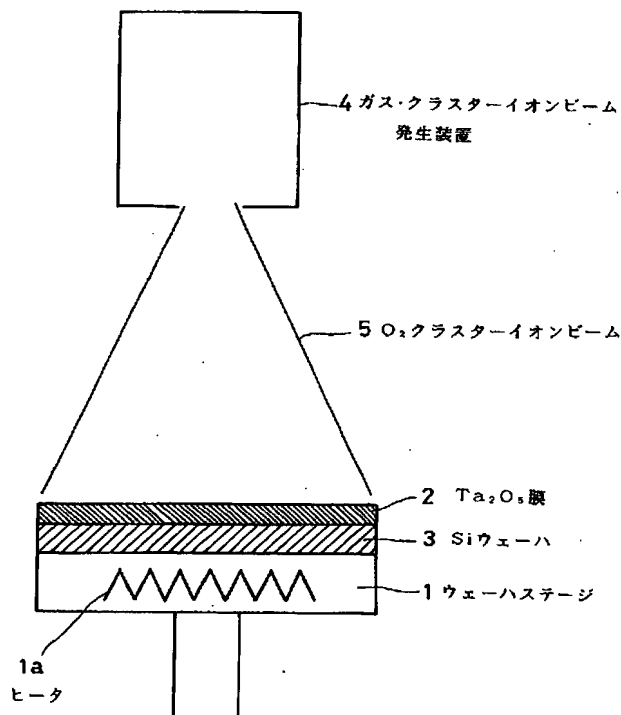
(74)代理人 弁理士 杉浦 正知

(54)【発明の名称】 酸化物の処理方法

(57)【要約】

【課題】 低温かつ短時間で酸化物の質を改善することができる酸化物の処理方法を提供する。

【解決手段】 酸素を構成原子の一つとするガス、例えばO₂ガスを用いて得られるO₂クラスターイオンビーム5を例えば400℃でTa₂O₅膜2に照射した後、例えば400℃でO₂ガス雰囲気中において熱処理する。あるいは、例えば400℃で、O₂クラスターイオンビーム5をTa₂O₅膜2に照射すると同時に、紫外線をそのTa₂O₅膜2に照射する。O₂クラスターイオンビーム5の代わりに、イオン注入装置において発生されるO⁺イオンビームを用いてもよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素を構成原子の一つとするガスを用いて得られるイオンビームを酸化物に照射するようにしたことを特徴とする酸化物の処理方法。

【請求項2】 上記イオンビームはガス・クラスターイオンビームであることを特徴とする請求項1記載の酸化物の処理方法。

【請求項3】 上記イオンビームはイオン注入装置において発生されるイオンビームであることを特徴とする請求項1記載の酸化物の処理方法。

【請求項4】 上記イオンビームを上記酸化物に照射した後、上記酸化物を熱処理するようにしたことを特徴とする請求項1記載の酸化物の処理方法。

【請求項5】 基板上に成膜された上記酸化物に上記基板に対して斜めの方向から上記イオンビームを照射するようにしたことを特徴とする請求項1記載の酸化物の処理方法。

【請求項6】 上記イオンビームを上記酸化物に照射すると同時に、上記酸化物に紫外線を照射するようにしたことを特徴とする請求項1記載の酸化物の処理方法。

【請求項7】 上記酸化物は Ta_2O_5 、BST、STO、PZT、PLZTまたはSBTであることを特徴とする請求項1記載の酸化物の処理方法。

【請求項8】 酸化物導電体または酸化されても導電性を有する金属からなる下部電極上に成膜された上記酸化物に上記イオンビームを照射するようにしたことを特徴とする請求項1記載の酸化物の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、酸化物の処理方法に関し、例えば、半導体装置における容量素子（キャパシター）の誘電体膜として用いられる酸化膜の膜質の改善に適用して好適なものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、酸化膜は、膜中の酸素（O）原子が欠損して空孔となり、電気的性質が空孔のない場合と比較して劣る状態になっている場合が多い。また、成膜時に原料に含まれる不純物が膜中に取り込まれ、電気的性質が劣化してしまうことも多い。そこで、酸化膜の膜質を改善して優れた電気的性質を得るために、Oを含む雰囲気中で酸化膜を熱処理することにより、O原子の欠損による空孔や膜中の不純物を除去することが広く行われている。

【0003】さて、半導体装置におけるキャパシターの誘電体膜として用いられる酸化膜の一つに Ta_2O_5 膜がある。従来、この Ta_2O_5 膜の膜質を改善する方法として、 O_2 プラズマ処理法、紫外線を照射しながらのオゾン（ O_3 ）処理法、ドライ O_2 処理法などを用いて Ta_2O_5 膜を処理することにより、この Ta_2O_5 膜の表面からOを熱拡散させ、O原子の欠損による空孔

や、成長時に原料（ペンタエトキシタンタル（ $Ta(O_2C_2H_5)_5$ ）など）から膜中に取り込まれた不純物（炭素（C）など）を除去する方法が知られている（J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 3, 977(1996)）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Oの熱拡散を利用する上述の従来の方法により Ta_2O_5 膜の膜質改善の処理を短時間で終わらせようとすると、処理温度を例えば800℃近くの高温にする必要がある。このため、半導体装置におけるドーピング層の不純物が再拡散してしまい、半導体装置の性能が劣化するおそれがある。また、金属が拡散するおそれもあるため、キャパシター構造にMIM（Metal-Insulator-Metal）構造を用いることができないという問題もある。

【0005】これらの問題は、処理温度を400℃程度の低温とすることにより解決することができるが、このように低温で処理を行うと、高温で処理を行う場合に比べて酸素の拡散速度が相当遅くなることから、 Ta_2O_5 膜の膜質の改善を図るためには、長時間の処理時間が必要であった。

【0006】以上は Ta_2O_5 膜についてであるが、 Ta_2O_5 膜以外の各種の酸化膜に対して同様なことが言える。

【0007】したがって、この発明の目的は、低温かつ短時間で酸化物の質の改善を図ることができる酸化物の処理方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この発明による酸化物の処理方法は、酸素を構成原子の一つとするガスを用いて得られるイオンビームを酸化物に照射するようにしたことを特徴とする。

【0009】この発明においては、酸化物中に注入された酸素を含む粒子（酸素を含むイオンが中性化されたもの）を活性化させるとともに、その酸素との反応により酸化物中の不純物を除去して酸化物の質を改善し、また、イオンビームの照射により酸化物に生じた損傷を回復させるため、典型的には、イオンビームを酸化物に照射した後、酸化物を熱処理する。この熱処理は、好適には、酸素を含むガス、例えば、 O_2 、 O_3 、紫外線照射 O_3 などの雰囲気中において行われる。

【0010】この発明において、イオンビームとしては、ガス・クラスターイオンビームやイオン注入装置において発生されるイオンビームなどが用いられる。これらのイオンビームを得るために用いられるガスとしては、例えば、 O_2 、 N_2O 、COなどが用いられる。

【0011】この発明においては、例えば、基板上に成膜された酸化物に基板に対して斜めの方向からイオンビームを照射する。これは、酸化物の表面近傍だけにイオンを注入したい場合に有効であり、特に、イオン注入装置において発生されるイオンビームを用いる場合に好適

である。

【0012】この発明においては、イオンビームの照射により酸化物中に酸素を含むイオンを注入すると同時に、注入された酸素を含む粒子を活性化させるとともに、その酸素との反応により酸化物中の不純物を除去して酸化物の質を改善し、また、イオンビームの照射により酸化物に生じた損傷を回復させるために、イオンビームを酸化物に照射すると同時に、酸化物に紫外線を照射し、熱処理する。

【0013】この発明においては、処理すべき酸化物としては、 Ta_2O_5 、BST (Ba, Sr) TiO_3)、STO ($SrTiO_3$)、PZT ($Pb(Zr, Ti)O_3$)、PLZT (Pb, La) (Zr, Ti) O_3)、SBT ($SrBi_2Ta_2O_9$) などが挙げられる。

【0014】この発明においては、例えば、酸化物導電体または酸化されても導電性を有する金属からなる下部電極上に成膜された酸化物にイオンビームを照射する。ここで、酸化物導電体としてはITO、 RuO_2 、 IrO_2 などが挙げられ、酸化されても導電性を有する金属としてはRu、Irなどが挙げられる。

【0015】上述のように構成されたこの発明による酸化物の処理方法によれば、酸素を構成原子の一つとするガスを用いて得られるイオンビームを酸化物に照射するようにしていることにより、それにより酸化物中に注入される酸素により、酸化物中の酸素原子の欠損による空孔を埋めることができるとともに、酸化物中の不純物をこの酸素との反応により除去することができる。

【0016】ここで、酸素を構成原子の一つとするガスを用いて得られるイオンビームがガス・クラスターイオンビームである場合、例えば、その加速エネルギーが数10keV程度でも、クラスターの構成イオン (monomer) を十分に多数 (例えば、1000個程度) にすることにより、酸化物の表面との衝突後に分解した個々のイオンの持つエネルギーを数10eVにすることができる。つまり、ガス・クラスターイオンビームを用いることにより、酸化物の表面近傍だけに、酸素を含むイオンを損傷領域が浅く形成された状態で注入することができる

(Extended Abstracts of the 1995 SSDM, 31(1995))。

【0017】また、ガス・クラスターイオンビームを照射したときの表面近傍には、高温・高圧力層が発生していることが報告されており (Proc. 3rd IUMRS Int. Conf. on Adv. Mat., Tokyo, 1993, p. 111)、それによる熱処理効果は、酸化物の質の改善に好適であると考えられる。

【0018】また、酸素を構成原子の一つとするガスを用いて得られるイオンビームがイオン注入装置において発生されたイオンビームである場合には、一般には、注入されたイオンはその注入エネルギーに応じた投影飛程 (R_p) の分散を持つ。したがって、例えばキャパシタ

0nm程度以下の薄膜にそのイオンビームを照射した場合には、下地の下部電極にまで酸素を含むイオンが注入されるため、この下部電極が酸化されるという弊害が生じる。しかしながら、この下部電極を酸化物導電体または酸化されても導電性を有する金属により形成してその上に酸化物を成膜し、さらに、基板に対して斜めの方からイオンビームを照射することにより、酸素を含むイオンを実効的に浅く注入することができ、そのイオンの下部電極への到達を抑えることができ、仮にそのイオンが下部電極にまで到達しても、下部電極の導電性を極端に劣化させることがない。

【0019】また、酸素を構成原子の一つとするガスを用いて得られるイオンビームを酸化物に照射すると同時に、その酸化物に紫外線を照射することにより、この紫外線照射による効果により、酸化物中に注入された酸素を含む粒子を活性化させてこの酸化物中の酸素原子の欠損による空孔を酸素原子により埋めることができるとともに、イオンビームの照射により酸化物に生じた損傷を回復させることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施形態の全図において、同一または対応する部分には同一の符号を付す。

【0021】図1はこの発明の第1の実施形態による Ta_2O_5 膜の処理方法を示す。この第1の実施形態においては、 O_2 ガスを用いて得られるガス・クラスターイオンビームを用いて Ta_2O_5 膜を改質する場合について説明する。なお、ガス・クラスターイオンビームについては、Extended Abstracts of the 1995 SSDM, 31(1995)や、イオンビーム応用技術 (シーエムシー社刊) pp. 148-153などに記述がある。

【0022】すなわち、この第1の実施形態においては、図1に示すように、ガス・クラスターイオンビーム装置の処理室 (図示せず) 内に設けられたウェーハステージ1上に、 Ta_2O_5 膜2を成膜したシリコン (Si) ウェーハ3を載せる。 Ta_2O_5 膜2の膜厚は例えば10nmである。ウェーハステージ1はヒータ1aを内蔵しており、このヒータ1aにより加熱することができるようにになっている。ここでは、ウェーハステージ1を例えば400℃に加熱しておく。また、処理室内は所定の圧力に減圧されている。

【0023】次に、ガス・クラスターイオンビーム発生装置4により、例えば O_2 ガスを用いて O_2 クラスターイオンビーム5を発生させ、この O_2 クラスターイオンビーム5をSiウェーハ3上に成膜された Ta_2O_5 膜2に照射する。ここで、このガス・クラスターイオンビーム発生装置4は、図示は省略するが、ノズル (例えば、Lavallノズル)、イオン化機構、電圧による加速機構、質量フィルターなどを内蔵している。また、O

10

20

30

40

50

$_2$ クラスターイオンビーム5の O_2 クラスターイオンのサイズ(集合したイオンの数)は質量フィルターによる選別により、最小300程度、平均で2000程度とすることができる。また、ドーズ量は例えば 5×10^{15} ions/cm²、 O_2 クラスターイオンのエネルギーは例えば7 keVとする。

【0024】次に、上述のようにして O_2 クラスターイオンビーム5を Ta_2O_5 膜2に照射したSiウェーハ3を、図示省略した熱処理装置において、例えば O_2 ガス雰囲気中で熱処理する。この熱処理の条件の一例を挙げると、 O_2 ガス流量3 SLM、圧力1.0133×10⁵ Pa (760 Torr)、熱処理温度400℃、熱処理時間10分である。この熱処理によって、 O_2 クラスターイオンビーム5の照射により Ta_2O_5 膜2中に注入されたOを含む粒子が活性化されてO原子の欠損による空孔が埋められるとともに、 Ta_2O_5 膜2の成膜時に原料から膜中に取り込まれたCなどの不純物がOと化合してガスとなって蒸発することにより除去される。また、 O_2 クラスターイオンビーム5の照射により Ta_2O_5 膜2に生じた損傷が回復する。

【0025】以上のように、この第1の実施形態によれば、 O_2 クラスターイオンビーム5を400℃で Ta_2O_5 膜2に照射した後、 O_2 ガス雰囲気中において400℃で熱処理を行っていることにより、低温かつ短時間で Ta_2O_5 膜2中のO原子の欠損による空孔やCなどの不純物を除去することができ、 Ta_2O_5 膜2の膜質の大幅な改善を図ることができる。これによって、低リーク電流、高誘電率の高性能の Ta_2O_5 膜2を得ることができる。

【0026】図2はこの発明の第2の実施形態による Ta_2O_5 膜の処理方法を示す。この第2の実施形態においては、Ru下部電極上に成膜された Ta_2O_5 膜をO⁺イオンの斜めイオン注入により改質する場合について説明する。

【0027】すなわち、この第2の実施形態においては、図2に示すように、ガス・クラスターイオンビーム装置の処理室(図示せず)内に設けられた、その中心軸の周りに回転可能なウェーハステージ1上に、Ru膜からなるRu下部電極6および Ta_2O_5 膜2を順次形成したSiウェーハ3を載せる。Ru下部電極6を構成するRu膜の膜厚は例えば200 nmである。また、 Ta_2O_5 膜2の膜厚は例えば10 nmである。処理室内が所定の圧力に減圧されていることは、第1の実施形態と同様である。

【0028】次に、ウェーハステージ1を例えば30 rpmで回転させながら、Siウェーハ1上のRu下部電極6上に成膜された Ta_2O_5 膜2に、O⁺イオンビーム7をSiウェーハ1に対して斜めの方向から照射する。この場合、このO⁺イオンビーム7とSiウェーハ1に立てた法線とのなす角度 θ は例えば45°とする。

このO⁺イオンビーム7の発生には例えば O_2 ガスを用い、加速エネルギーは例えば10 keV、ドーズ量は例えば 5×10^{15} ions/cm²である。

【0029】ここで、計算によると、10 keVのO⁺イオンを Ta_2O_5 膜に膜面に対して垂直な方向から注入したときの注入されたO⁺イオンのピーク位置は、表面から深さ11 nmの近傍にあるが、ここでは、Siウェーハ1に対して斜めの方向からO⁺イオンビーム7を照射しているため、O⁺イオンのピーク位置は Ta_2O_5 膜2の表面から深さ約8 nmの近傍にあり、 Ta_2O_5 膜2内にとどまっている。しかしながら、この条件での投影飛程 R_p の分散の程度(ΔR_p)は8 nm程度であるため、一部のO⁺イオンは、下地のRu下部電極6にまで侵入していると考えられる。ところが、Ruは、仮に酸化されても、この酸化により生成されるRuO₂は良好な導電性を有するため、O⁺イオンがRu下部電極6にまで侵入しても問題は生じない。

【0030】次に、上述のようにしてO⁺イオンビーム7を Ta_2O_5 膜2に照射したSiウェーハ3を、図示省略した熱処理装置において、酸素ガス雰囲気中で熱処理する。この熱処理の条件は、例えば、第1の実施形態と同様とする。この熱処理によって、O⁺イオンビーム7の照射により Ta_2O_5 膜2中に注入されたO原子が活性化されてO原子の欠損による空孔が埋められるとともに、 Ta_2O_5 膜2の成膜時に原料から膜中に取り込まれたCなどの不純物がOと化合してガスとなって蒸発することにより除去される。また、O⁺イオンビーム7の照射により Ta_2O_5 膜2に生じた損傷が回復する。

【0031】以上のように、この第2の実施形態によれば、Siウェーハ3上のRu下部電極6上に成膜された Ta_2O_5 膜2にO⁺イオンビーム7を照射した後、400℃で熱処理を行っていることにより、第1の実施形態と同様に、低温かつ短時間で Ta_2O_5 膜2の膜質の大幅な改善を図ることができ、これによって低リーク電流、高誘電率の高性能の Ta_2O_5 膜2を得ることができる。また、この第2の実施形態によれば、O⁺イオンビーム7をSiウェーハ1に対して斜めの方向から照射しているので、 Ta_2O_5 膜2の下地のRu下部電極6へのO⁺イオンの侵入を抑えることができ、また、一部のO⁺イオンがRu下部電極6に侵入して酸化されても十分に導電性が保持されるので、問題は生じない。

【0032】図3はこの発明の第3の実施形態による Ta_2O_5 膜の処理方法を示す。この第3の実施形態においては、 O_2 クラスターイオンビームの照射と紫外線の照射による熱処理とを同時に行うことにより Ta_2O_5 膜を改質する場合について説明する。

【0033】すなわち、この第3の実施形態においては、図3に示すように、まず、ガス・クラスターイオンビーム装置の処理室(図示せず)内に設けられた、その中心軸の周りに回転可能なウェーハステージ1上に、T

Ta_2O_5 膜2を成膜したSiウェーハ3を載せる。ここで、 Ta_2O_5 膜2の膜厚は例えば10nmである。ウェーハステージ1はヒータ1aを内蔵しており、このヒータ1aにより加熱することができるようになってい

る。ここでは、ウェーハステージ1を例えば400℃に加熱しておく。また、処理室内は所定の圧力に減圧されている。

【0034】次に、ウェーハステージ1を例えば10rpmで回転させながら、ガス・クラスターイオンビーム発生装置4により O_2 ガスを用いて発生させた O_2 クラ

スターイオンビーム5をSiウェーハ3上に成膜された Ta_2O_5 膜2に照射する。この O_2 クラスターイオンビーム5における O_2 クラスターイオンのサイズ、ドーズ量、加速エネルギーなどは、第1の実施形態と同様である。

【0035】このようにして O_2 クラスターイオンビーム5を Ta_2O_5 膜2に照射すると同時に、紫外線ランプ8により発生させた紫外線9をこの Ta_2O_5 膜2に照射する。この紫外線9の強度は、Siウェーハ3上で、例えば、波長185nmの光の強度は5mW/cm²、波長254nmの光の強度は100mW/cm²とする。また、これらの O_2 クラスターイオンビーム5の照射および紫外線9の照射は例えば15分間行う。

【0036】ここで、 Ta_2O_5 膜は、波長250nm以下の光に対する光吸収係数が $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 程度であることから、膜厚が10nmの Ta_2O_5 膜2では、その下層まで紫外線9が到達している。

【0037】この第3の実施形態においては、 O_2 クラスターイオンビーム5の照射により Ta_2O_5 膜2中に注入されたOを含む粒子はこの Ta_2O_5 膜2に照射された紫外線9を吸収して活性化され、この Ta_2O_5 膜2中のO原子の欠損による空孔が埋められるとともに、成膜時にこの Ta_2O_5 膜2中に取り込まれたCなどの不純物が除去される。

【0038】以上のように、この第3の実施形態によれば、Siウェーハ2上に成膜された Ta_2O_5 膜2に O_2 クラスターイオンビーム5を400℃で照射すると同時に紫外線9をその Ta_2O_5 膜2に照射していることにより、第1の実施形態と同様に、低温かつ短時間で Ta_2O_5 膜2の膜質の大幅な改善を図ることができ、これによって低リーク電流、高誘電率の高性能の Ta_2O_5 膜2を得ることができる。

* 【0039】以上、この発明の実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0040】例えば、上述の第1、第2および第3の実施形態はあくまでも例に過ぎず、処理すべき酸化膜の種類、膜厚、処理温度、使用するガス種、加速エネルギー、ドーズ量、紫外線の強度などは、この発明の主旨を逸脱しない範囲で、必要に応じて変更することが可能である。

【0041】例えば、第1および第3の実施形態において、 O_2 クラスターイオンビーム5の代わりに、イオン注入装置において発生されるイオンビーム、例えば O^+ イオンビームを用いてもよい。

【0042】また、第2の実施形態において、 O^+ イオンビーム7の代わりに、例えば O_2 クラスターイオンビームを用いてもよい。また、 O^+ イオンビーム7の照射後に行う熱処理の温度は、500℃程度以下であればRu下部電極6の劣化を生じないので、この範囲内で第2の実施形態と異なる温度としてもよい。さらに、第1の実施形態と同様に、 O^+ イオンビーム7の照射時にウェーハステージ1を例えば400℃程度に加熱しておくようにしてもよい。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、この発明による酸化物の処理方法によれば、酸素を構成原子の一つとするガスを用いたイオンビームを酸化物に照射することにより、低温かつ短時間で酸化物の質の改善を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の第1の実施形態による Ta_2O_5 膜の処理方法を説明するための略線図である。

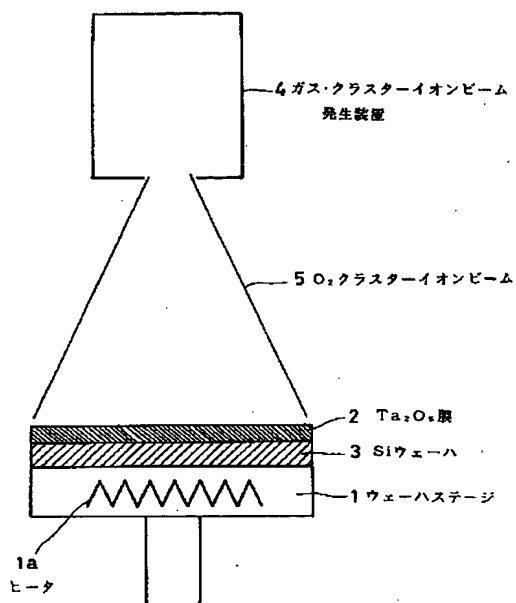
【図2】この発明の第2の実施形態による Ta_2O_5 膜の処理方法を説明するための略線図である。

【図3】この発明の第3の実施形態による Ta_2O_5 膜の処理方法を説明するための略線図である。

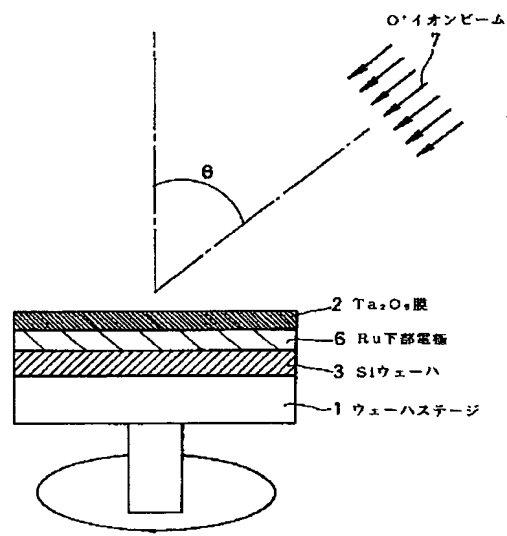
【符号の説明】

1・・・ウェーハステージ、2・・・ Ta_2O_5 膜、3・・・Siウェーハ、4・・・ガス・クラスターイオンビーム発生装置、5・・・ O_2 クラスターイオンビーム、6・・・Ru下部電極、7・・・ O^+ イオンビーム、8・・・紫外線ランプ、9・・・紫外線

【図1】



【図2】



【図3】

